

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-196991

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

B05D 7/14

B05D 7/24

B32B 15/08

B32B 15/08

B32B 27/36

(21)Application number : 07-014572

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 31.01.1995

(72)Inventor : UCHIDA MORISHIGE

OGISHI HIDEO

NARUSE YOSHIHIRO

(54) COATED STEEL PLATE WITH GOOD PROCESSABILITY AND STAINPROOFING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coated steel plate with good processability and stainproofing.

CONSTITUTION: In a coated steel plate with good processability and stainproofing, a vehicle containing 100 pts.wt. of a mixture of 80-60 pts.wt. of a linear polyester resin having an average molecular weight of 20,000-40,000 and a glass transition temperature of 10-50°C and 20-40 pts.wt. of a melamine setting resin and 1-8 pts.wt. of a curing accelerator is applied on a steel plate and cured as a main element for forming a baking-cured coating film. The average molecular weight of the melamine setting resin is preferably 300-600.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-196991

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/14		Z		
7/24	3 0 2	V		
		S		
B 3 2 B 15/08		U		
	1 0 4	Z 7148-4F		
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-14572	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22) 出願日	平成7年(1995)1月31日	(72) 発明者	内田 守重 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	大岸 英夫 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	成瀬 義弘 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小林 英一

(54) 【発明の名称】 加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板

(57) 【要約】

【目的】 加工性が良好で、かつ耐汚染性に優れた塗装鋼板の提供。

【構成】 鋼板に、焼付け硬化型の被膜形成主要素として数平均分子量が20000~40000、ガラス転移点(T_g)が10~50℃であるリニア型ポリエステル樹脂:80~60重量部、メラミン系硬化樹脂:20~40重量部のあわせて100重量部と、硬化促進剤:1~8重量部とを含有するビヒクルを塗布、焼付けてなる、加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板。メラミン系硬化樹脂の数平均分子量は300~600が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板に、焼付け硬化型の被膜形成主要素として数平均分子量が20000～40000、ガラス転移点(T_g)が10～50℃であるリニア型ポリエステル樹脂：80～60重量部、メラミン系硬化樹脂：20～40重量部のあわせて100重量部と、硬化促進剤：1～8重量部とを含有するビヒクルを塗布、焼付けてなることを特徴とする加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板。

【請求項2】 メラミン系硬化樹脂が数平均分子量3000～6000であるメラミン系硬化樹脂である請求項1記載の加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板。

【請求項3】 リニア型ポリエステル樹脂の重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比である分子量分布M_w/M_nが1～3の範囲内である請求項1または2記載の加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板。

【請求項4】 メラミン系硬化樹脂がメチル化メラミン樹脂である請求項1～3いずれかに記載の加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板。

【請求項5】 硬化促進剤がスルホン酸系硬化促進剤である請求項1～4いずれかに記載の加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プレコート鋼板の基本性能である加工性、塗膜硬度の改善のみならず、家電製品等に要求される耐汚染性および耐薬品性に優れた塗膜を有するプレコート鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、家電製品等の塗装は鋼板を加工、成形した後、箱型形状の状態で行われていたが、塗装ラインの合理化、生産性の向上、公害防止、作業環境改善等の諸問題を解決するために、平鋼板を塗装した後に加工、成形を行うプレコート塗装方式に移りつつある。このプレコート鋼板は、塗装後、複雑な形状に加工されるため、高い加工性が要求される。また、家電製品のなかでも冷蔵庫、洗濯機等には塗膜硬度、耐汚染性、耐薬品性などの性能も要求される。

【0003】一般に、高加工用の塗料を塗装した鋼板では、塗膜が柔らかいため擦り傷がつきやすく耐汚染性もきわめて劣り、ポストコート塗料のような高硬度、耐汚染性に優れた塗料を塗装した鋼板では加工性がきわめて劣り、ともにプレコート鋼板として要求される性能が得られない。加工性と高硬度、耐汚染性は相反する性能であり、これらの性能は塗膜の架橋密度に起因する。すなわち、架橋密度が高いと高硬度となり、耐汚染性が向上し、低いと加工性が向上する。

【0004】通常、高加工性プレコート鋼板上に塗料としては、ポリエステル系塗料が用いられているが、加工性と耐汚染性、塗膜硬度のバランスがとれないという

欠点がある。現行のプレコート鋼板では、耐汚染性をある程度犠牲にした高加工性鋼板を使用している。しかしながら、ポリエステル塗料用の高分子ポリエステル樹脂の多くはリニア型ポリエステル樹脂であるため、硬化樹脂を用いて硬化させた場合に塗膜の架橋密度が低いので加工性は良好であるが、耐汚染性は劣っている。

【0005】また、分子量分布の広いポリエステル樹脂を用いた場合、塗膜中の架橋反応に関与しない低分子ポリエステル樹脂が残存すると耐汚染性が著しく低下する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点を解決し、加工性が良好で、かつ耐汚染性に優れた塗装鋼板を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上に述べたような従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、被膜形成成分として、焼付け硬化型の被膜形成主要素であるポリエステル樹脂として、分子量が高く、ガラス転移点が規定された分子量分布の狭いリニア型ポリエステル樹脂を用いることにより耐汚染性、加工性、塗膜硬度に優れた塗装鋼板が得られることを見出した。また、硬化樹脂としてのメラミン系硬化樹脂の分子量を制御することで、塗膜表層にメラミン樹脂を濃化させメラミン樹脂の自己縮合、ポリエステル樹脂との硬化反応により塗膜表層の架橋密度をあげることが可能となり、耐汚染性に優れた塗装鋼板を得ることが可能となった。さらに、主剤であるポリエステル樹脂とメラミン樹脂の分子量の差を大とすることにより、また自己縮合性が低く、メラミン樹脂一量体としての分子量である時間が長いメチル化メラミン樹脂を用いることにより、メラミン樹脂がより塗膜表層に濃化し、耐汚染性がより向上し、所期した目的が有利に達成されることが判明し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、鋼板に、焼付け硬化型の被膜形成主要素として数平均分子量が20000～40000、ガラス転移点(T_g)が10～50℃であるリニア型ポリエステル樹脂：80～60重量部、メラミン系硬化樹脂：20～40重量部のあわせて100重量部と、硬化促進剤：1～8重量部とを含有するビヒクルを塗布、焼付けてなることを特徴とする加工性、耐汚染性に優れた塗装鋼板であり、また本発明は、前記メラミン系硬化樹脂が数平均分子量300～600のメラミン系硬化樹脂であることが好ましく、また本発明は、前記リニア型ポリエステル樹脂の重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比である分子量分布M_w/M_nが1～3の範囲内であることが好ましく、また本発明は、前記メラミン系硬化樹脂がメチル化メラミン樹脂であることが好ましく、さらに本発明は、前記硬化促進剤がスルホン酸系硬化促進剤であることが好ましい。

【0009】また、本発明に用いる塗料は、必要に応じて顔料および／または溶剤を含有することが好ましい。該顔料の塗料中の含有量は、リニア型ポリエステル樹脂とメラミン系硬化樹脂のあわせて100重量部に対して50～120重量部であるのが好ましい。本発明に用いるリニア型ポリエステル樹脂は、実質的に二塩基酸と二価アルコールの重縮合によって得られるものであり、芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等あるいは、これらの低級アルキルエステル、酸無水物が挙げられ、これらの1種以上を使用することができる。脂肪族ジカルボン酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、ハイミック酸等があり、これらの低級アルキルエステル、酸無水物を用いてもよく、これらの1種以上を使用することができる。

【0010】また、二塩基酸としては、芳香族ジカルボン酸成分の1種以上と脂肪族ジカルボン酸成分の1種以上とを併用して用いてもよい。ジアルコールとしては、エチレングリコール、1、2-プロパンジオール、1、3-ブタンジオール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1、4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルペンタン-1、5-ジオール、1、4-ジシクロヘキサジメタノール、キシレングリコール、水添ビスフェノールA等の脂肪族あるいは芳香族ジアルコールの1種以上を使用することができる。

【0011】本発明に用いるメラミン系硬化樹脂としては、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メトキシ基とブトキシ基とを有する混合アルキル化メラミン樹脂等のアルキル化メラミン樹脂、メチロール基型メラミン樹脂、イミノ基型メラミン樹脂、メチロール／イミノ基型メラミン樹脂等から選ばれるメラミン系硬化樹脂が挙げられるが、塗装鋼板の表面硬度の面および耐汚染性の面から、メチル化メラミン樹脂が好ましい。

【0012】スルホン酸系硬化促進剤としては、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、メタンスルホン酸等から選ばれるスルホン酸系硬化促進剤が例示される。また、本発明に用いる顔料としては、特に限定されず二酸化チタン、亜鉛華（ジンクホワイト）、アゾ系顔料、アニリンブラック、カーボンブラック、ベンガラ、フタロシアニン、シリカ、アルミナ、タルク、ケイ酸塩、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸カリウム、ジンククロメート、ストロンチウムクロメート等から選ばれる一般の体質顔料、着色顔料、および防食顔料等の特殊機能顔料が例示される。

【0013】リニア型ポリエステル樹脂の数平均分子量は20000～40000の範囲が好ましい。分子量が

20000未満であるとメラミン樹脂の塗膜表層への濃化が十分に起こらず、分子量が40000を超えると塗装性が悪くなる。リニア型ポリエステル樹脂の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比である分子量分布 M_w/M_n は、1～3の範囲が好ましい。分子量分布が広いと低分子成分が混入して耐汚染性が劣る。また、ガラス転移点（ T_g ）が10℃未満であると耐汚染性が著しく劣化するとともに、塗膜硬度が劣り耐傷つき性が劣化し、50℃超になると加工性が著しく低下するため、ガラス転移点（ T_g ）は10～50℃の範囲が好ましい。

【0014】メラミン系硬化樹脂の使用量は、ポリエステル樹脂の水酸基量にほぼ対応する官能基量と、塗膜硬度を上げるための自己縮合に対応する官能基量が必要であり、ポリエステル樹脂とメラミン系硬化樹脂の合計100重量部に対し、20～40重量部の範囲が好ましい。また、硬化反応と自己縮合反応を充分におこなわせるために、ポリエステル樹脂とメラミン系硬化樹脂の合計100重量部に対し、硬化促進剤を1～8重量部添加する必要がある。

【0015】メラミン系硬化樹脂の数平均分子量は300～600の範囲が好ましい。分子量が600を超えると、ポリエステル樹脂との分子量の差が十分でなく、メラミン樹脂の塗膜表層への濃化が十分に起こらず耐汚染性が劣化する。また、メラミン系硬化樹脂の1量体の分子量は、ほぼ300であるため分子量の下限は300となる。

【0016】本発明の塗装鋼板の製造方法としては、前記の被膜形成主要素としての各種添加剤を前記の好適範囲で配合し、必要に応じて溶剤で希釈したプレコート鋼板用塗料を、基地鋼板の表面に塗布、焼付けて塗膜を形成させる。その塗布に当たっては、ロールコーター法、カーテンフローコーター法およびバーコーター法などの従来公知のいずれの方法も使用でき、また焼付け処理は180～300℃、0.5～3分程度の条件下で行うことが好ましい。

【0017】また基地鋼板としては、一般冷延鋼板はもとより、化成処理、めっき処理、さらにはプライマー処理を施したものでも好適に用いることができる。焼付け後の塗膜厚は、15～40 μ m程度とするのが望ましい。なお、本発明において「数平均分子量」とはゲルパーミエーションクロマトグラフィーを利用し、標準ポリエチレンの検量線を使用して測定したものである。

【0018】

【作用】従来用いられていたポリエステル樹脂塗料では塗膜の架橋密度、塗膜硬度が低く、耐汚染性に劣る部分が存在するのに比較して、本発明に係るポリエステル樹脂塗料では、数平均分子量が高く、ガラス転移点が規定されたりリニア型ポリエステル樹脂を用いることにより耐汚染性、加工性、塗膜硬度に優れた塗装鋼板が得られ

る。さらに、硬化樹脂との未反応な低分子量のポリエステル樹脂をなくすためポリエステル樹脂の分子量分布を狭くし、かつメラミン系硬化樹脂の数平均分子量を300~600にすることでメラミン樹脂の塗膜表層への濃化を可能にし、また充分な量の硬化促進剤を添加することにより、自己縮合反応を促進して未反応の硬化樹脂の残存をなくすことによって、架橋密度、塗膜表面の緻密性が上がり耐汚染性が優れ、加工性とのバランスが改善される。

【0019】

【実施例】

実施例 1

板厚0.5mmの電気亜鉛めっき鋼板(めっきの目付量は鋼板両面の合計で 20 g/m^2)に通常のリン酸亜鉛処理を施した後、該鋼板に下塗塗料としてエポキシ変性ポリエステル樹脂塗料を乾燥膜厚で $5\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、ついで最高到達板温が $210\pm 10^\circ\text{C}$ 、焼付け時間60秒の条件で焼付けを行った。

【0020】次に、上塗塗料として被膜形成主要素としてリニア型ポリエステル樹脂(数平均分子量 $M_n=35000$ 、重量平均分子量 $M_w=45000$ 、 $M_w/M_n=1.29$ 、ガラス転移点 $T_g=38^\circ\text{C}$)70重量部、メチル化メラミン樹脂(数平均分子量 $M_n=350$)30重量部、硬化促進剤(ドデシルベンゼンスルホン酸)4重量部、二酸化チタン100重量部を配合し、溶剤(シクロヘキサノンとソルベッソ#150の1:1混合溶剤)を用いて塗料化したポリエステル樹脂塗料を乾燥膜厚で $15\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、ついで最高到達板温が $230\pm 10^\circ\text{C}$ 、焼付け時間60秒の条件で焼付けして試験用塗装鋼板を作製した。

【0021】得られた塗装鋼板の塗膜性能試験結果を表2に示す。

実施例 2~5

被膜形成主要素であるリニア型ポリエステル樹脂とメチル化メラミン樹脂の混合比を変化させたことと硬化促進剤の添加量を変化させた以外、実施例1と同様な方法で

塗装鋼板を得た。表1に配合明細を示し、表2に塗膜性能試験結果を示す。

【0022】比較例 1~5

被膜形成主要素であるリニア型ポリエステル樹脂とメチル化メラミン樹脂の混合比を変化させたことと硬化促進剤の添加量を変化させた以外、実施例1と同様な方法で塗装鋼板を得た。表1に配合明細を示し、表2に塗膜性能試験結果を示す。

【0023】比較例 6~7

- 10 被膜形成主要素であるリニア型ポリエステル樹脂として、数平均分子量とガラス転移点の異なるものを用い、その他は実施例1と同様な方法で塗装鋼板を得た。表1に樹脂の配合明細を示し、表2に塗膜性能試験結果を示す。

比較例 8~9

硬化樹脂であるメチル化メラミン樹脂の数平均分子量を変化させた以外、実施例1と同様な方法で塗装鋼板を得た。表1にメラミン樹脂の分子量明細を示し、表2に塗膜性能試験結果を示す。

- 20 【0024】表2からも明らかなように、本発明のプレコート鋼板では硬度、高加工性を維持しつつ耐汚染性が極めて向上しており、高加工性と耐汚染性の両方の性能を同時に満足していることがわかる。ところが、比較例1~7に示すように、メラミン樹脂が少ないものでは充分な塗膜硬度が得られず、耐汚染性も良好ではない。また多すぎると加工性が劣る傾向になる。ポリエステル樹脂については、ガラス転移点が高いものは塗膜硬度が充分なものは得られない。また、ガラス転移点が高いものは加工性が低下する。

- 30 【0025】ポリエステル樹脂の分子量については、低いものは耐汚染性が劣る傾向がみられる。さらに、比較例8~9に示すようにメラミン樹脂の分子量が600を超えたものは耐汚染性が良好でない。

【0026】

【表1】

(5)

特開平8-196991

7

8

		ポリエステル樹脂			メラミン樹脂		硬化促進剤	TiO ₂
		1) Mn	2) T _g (°C)	配合量 (重量部)	1) Mn	配合量 (重量部)	配合量 (重量部)	配合量 (重量部)
実 施 例	1	35000	38	70	350	30	4	100
	2	35000	38	80	350	20	4	100
	3	35000	38	60	350	40	4	100
	4	35000	38	70	350	30	1	100
	5	35000	38	70	350	30	8	100
比 較 例	1	35000	38	95	350	5	4	100
	2	35000	38	90	350	10	4	100
	3	35000	38	50	350	50	4	100
	4	35000	38	70	350	30	0.5	100
	5	35000	38	70	350	30	10	100
	6	15000	5	70	350	30	4	100
	7	8000	60	70	350	30	4	100
	8	35000	38	70	644	30	4	100
	9	35000	38	70	1200	30	4	100

備考) 1) 数平均分子量
2) ガラス転移点

【0027】
【表2】

30

40

50

		鉛筆硬度	加工性	耐汚染性
実 施 例	1	H	0T	◎
	2	H	0T	◎
	3	H	0T	◎
	4	H	0T	◎
	5	H	0T	◎
比 較 例	1	HB	0T	×
	2	F	0T	△
	3	H	2T	○
	4	H	0T	×
	5	H	2T	◎
	6	HB	0T	×
	7	H	2T	△
	8	H	0T	△
	9	H	0T	×

(6)

特開平8-196991

9

10

【0028】〔塗膜性能試験方法〕

(鉛筆硬度) 三菱ユニを用いて測定した。JISK-5400鉛筆引っかかり試験に準じて測定した。

(加工性) JISK-5400耐屈曲性試験に準じて行った。

【0029】180° 折り曲げを行い、折り曲げ部のクラックにより評価した。すなわち、0.5mm厚のスペーサーをはさんで180° 折り曲げ加工を行った後、加工部を30倍ルーペで観察した。評価はスペーサーの枚数を変化させクラックが生じない時点でのスペーサーの枚数で表示した。表示方法はスペーサーがない時は0 T、1枚の時は1 Tの様に表示した。

* 【0030】(耐汚染性) 試験片上のマジックインキ跡を、24時間後エタノールで拭き取り評価した。評価；
◎非常に優れる(マジックインキの痕跡全くなし)、○良好(マジックインキの痕跡ほとんどなし)、△やや劣る(マジックインキの痕跡やや残る)、×かなり劣る(マジックインキの痕跡が著しい)

【0031】

【発明の効果】本発明により、従来高加工プレコート鋼板において犠牲にしていた耐汚染性が良好になり、高加工性、耐傷つき性、耐汚染性のバランスのとれたプレコート鋼板が得られ、家電製品等への適用について極めて有効である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B32B 27/36

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所